

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-120581
(43)Date of publication of application : 12.05.1998

(51)Int.Cl. A61K 35/78
B01D 15/04
// A61K 31/28
A61K 33/24

(21)Application number : 09-045998 (71)Applicant : SHOKUHIN KOGYO HATTEN
KENKYUSHO
(22)Date of filing : 28.02.1997 (72)Inventor : CHIN MODO

(30)Priority

Priority number : 96 85112865 Priority date : 21.10.1996 Priority country : TW

(54) SEPARATION OF ORGANOGERMANIUM COMPOUND AND INORGANIC
GERMANIUM COMPOUND FROM GERMANIUM-CONTAINING MEDICATED PLANT OR
ITS TREATMENT PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the efficient separation of an organogermanium compound and an inorganic germanium compound by applying a germanium-containing medicated plant to a specific combined column.

SOLUTION: An extract from a germanium-containing medicated plant or its treatment product is applied to a combined column containing a cation exchange resin in the lower part of the column and an anion exchange resin in the upper part of the column. Thereby, an organogermanium compound in the extract is bonded to the upper part of the column. The combined column is eluted with deionized water and the resultant eluate is collected to thereby afford a solution containing only an inorganic germanium. The combined column is eluted with an alkaline solution to thereby release the organogermanium compound bonded to the upper part of the column and bond the organogermanium compound to the lower part of the column. The combined column is then eluted with deionized water to collect the eluate. Thereby, a solution containing only the organogermanium is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3074468

[Date of registration] 09.06.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120581

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号
A 6 1 K 35/78
B 0 1 D 15/04
// A 6 1 K 31/28
33/24

F I
A 6 1 K 35/78 Y
B 0 1 D 15/04
A 6 1 K 31/28
33/24

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-45998

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月28日

(31) 優先権主張番号 8 5 1 1 2 8 6 5

(32) 優先日 1996年10月21日

(33) 優先権主張国 台湾 (TW)

(71) 出願人 595096431

財団法人食品工業發展研究所
台湾新竹市食品路331號

(72) 発明者 陳 孟堂

台湾新竹市振興路94号 5 樓

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物をゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物から分離する方法

(57) 【要約】

【課題】 有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物をゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物から効率的に分離する方法かつ該含有量を測定する方法を提供すること。

【解決手段】 ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物の抽出物をカラムの下部にカチオン交換樹脂をそしてカラムの上部にアニオン交換樹脂を含む組み合わせカラムの中に適用し、この組み合わせカラムを脱イオン水で溶離して無機ゲルマニウム溶液を得て、次にアルカリ性溶液で溶離して有機ゲルマニウム化合物を放出し、そして最後に脱イオン水で溶離して有機ゲルマニウム溶液を得ること、および該ゲルマニウム含有量の I C P - A E S による測定。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物からの抽出物を準備し、(b) その抽出物をカラムの下部にカチオン交換樹脂をそしてカラムの上部にアニオン交換樹脂を含む組み合わせカラムの中に適用し、それにより抽出物中の有機ゲルマニウム化合物はカラムの上部にあるアニオン交換樹脂と結合することができ、(c) この組み合わせカラムを脱イオン水で溶離しそして溶離液を集めて実質的に有機ゲルマニウム化合物を含有しない無機ゲルマニウム溶液を得て、(d) 組み合わせカラムをアルカリ性溶液で溶離し、それにより予めアニオン交換樹脂と結合した有機ゲルマニウム化合物を放出し、そしてアルカリ性溶液のアルカリ性マトリックスがカラムの下部のカチオン交換樹脂と結合し、そして(e) この組み合わせカラムを脱イオン水で溶離しそして溶離液を集めて、実質的に無機ゲルマニウム化合物を含有しない有機ゲルマニウム溶液を得る連続的な段階を含む、有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物をゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物から分離する方法。

【請求項2】 カチオン交換樹脂が水素イオンタイプである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 カチオン交換樹脂が $-SO_3^-$ の官能基を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 アニオン交換樹脂が CH_3COO^- タイプである、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 アニオン交換樹脂が $-CH_2N^+(CH_3)_3$ の官能基を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 段階(d)で使用されるアルカリ性溶液がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の溶液である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 段階(d)で使用されるアルカリ性溶液が水酸化ナトリウムである、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 ゲルマニウム含有薬用植物がガノデルマ種、パナックス種、ホメス種、グリフォラ種、グリシリーザ種、ウィスタリア種、ポリア種、ヘヨチス種、マгноリア種、アスパラガス種、ロニセラ種、アストラガルス種、クルクマ種、リシイ種、クロレラおよびアグロピロン種よりなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 ゲルマニウム含有薬用植物がガノデルマ種よりなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 ゲルマニウム含有薬用植物の処理生成物の抽出物がゲルマニウム含有薬用植物飲料である、請求項1に記載の方法。

【請求項11】 段階(a)で使用されるゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物の抽出物が、(a1) ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物をアルカリ性溶液で抽出し、(a2) 段階(a1)から得られた抽出物をカチオン交換樹脂が充填されているカラ

ムの中に適用してアルカリ性溶液のアルカリ性マトリックスを除去し、そして(a3) このカチオン交換樹脂が充填されているカラムを脱イオン水で溶離しそして溶離液を集める連続的な段階から得られる、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 段階(a1)で使用されるアルカリ性溶液がアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物の溶液である、請求項11に記載の方法。

【請求項13】 段階(a1)で使用されるアルカリ性溶液が水酸化ナトリウムである、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物のゲルマニウム含有量を高周波誘導結合プラズマ原子発光分光分析(ICP-AES)により測定することを含む、ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物の全ゲルマニウム含有量を測定する方法。

【請求項15】 ゲルマニウム含有薬用植物の処理生成物の抽出物がゲルマニウム含有薬用植物飲料である、請求項14に記載の方法。

【請求項16】 請求項1(c)から得られた実質的に有機ゲルマニウム化合物を含有しない無機ゲルマニウム溶液のゲルマニウム含有量をICP-AESにより測定することを含む、ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物中の無機ゲルマニウム化合物の含有量を測定する方法。

【請求項17】 請求項1(e)から得られた実質的に無機ゲルマニウム化合物を含有しない有機ゲルマニウム溶液のゲルマニウム含有量をICP-AESにより測定することを含む、ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物中の有機ゲルマニウム化合物の含有量を測定する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明は有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物をゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物から分離する方法に関し、またゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物の全ゲルマニウム含有量、有機ゲルマニウム、無機ゲルマニウム含有量をICP-AESにより測定する方法にも関する。

【0002】

【先行技術の記述】以前に、日本の研究者は抗癌性植物を分析しそして該抗癌性植物が通常の植物より高いゲルマニウム含有量を有することを見いだした。従って、薬用植物のゲルマニウム含有量が薬用効果との関連性を有するとみなされている。例えば、ガノデルマ・レシレ(Ganoderma resile)は22.02ppmまでの非常に高いゲルマニウム含有量を有しており(Chiang et al., 1986, Journal of the Taiwan Pharmaceutical Association, Vol. 38, No. 3, p. 189-198)、そして癌、アレルギー、免疫症、高血圧症、糖尿病、アテローム硬化症およ

び血栓症に対する処置効果を有するとみなされている。

【0003】従って、薬用植物の多くの商業的に入手できる処理生成物はそれらが高いゲルマニウム含有量を有すると主張されている。薬用植物では、有機ゲルマニウム化合物の方が無機ゲルマニウム化合物より大きい治療効果を有すると信じられているため、薬用植物の多くの商業的に入手できる処理生成物はそれらが高い有機ゲルマニウム含有量を有すると主張されている。

【0004】しかしながら、薬用植物またはその処理生成物中の有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物は現在使用されている分析法より分離することはできない。従って、処理生成物に対して示されている有機ゲルマニウム含有量は実際には全てのゲルマニウム含有量である。全ゲルマニウム含有量を有機ゲルマニウム含有量として誤認することは適切でない。有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物をゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物から分離する方法を制定するという要望がある。

【0005】Ge-132 (カルボキシエチルゲルマニウム三二酸化物)

((GeCH₂COOH)₂O₃) は酸タイプの合成有機ゲルマニウム化合物であり (Kakimoto et al., 1987, Heterocycles, Vol. 26, No. 2, p. 347-353)、そして臨床抗癌効果を有すると主張されている。日本では、Ge-132 が一部の健康飲料中に加えられている。Ge-132 がダウエックス (Dowex) 1-X2 (CH₃COO⁻) 樹脂と結合できるという特性を使用して、Itano 他は加えられた合成 Ge-132 および酸化ゲルマニウム (GeO₂) を健康飲料から分離した。しかしながら、Itano 他は加えられた合成 Ge-132 および GeO₂ だけしか分離することができず、天然有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム化合物を薬用植物またはその処理生成物から分離する方法に関する関連研究または報告はまだ見られない。

【0006】薬用植物の全ゲルマニウム含有量を測定する方法に関しては、比色分析がしばしば広く使用されている。例えば、Chiang 他 (1986) は該方法を開示している。薬用植物サンプルを最初に粉砕して粉末状とし、600℃において1時間灰化し、抽出し、次に広く使用されている着色剤であるフェニルフルオロンまたはクエルスチンスルホン酸で処理し、そして507nmにおける吸収を測定する。そのような比色分析の欠点は灰化段階が必要であることである。しかしながら、灰化段階は植物中の有機部分を破壊して、有機ゲルマニウム化合物を無機ゲルマニウム化合物に転化させる。従って、フェニルフルオロンまたはクエルスチンスルホン酸比色分析は全ゲルマニウム含有量 (有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム化合物の合計) だけを検出することができるが、各々の有機ゲルマニウムまたは無機ゲルマニウム化合物を検出することはできない。さらに、該比色

分析は複雑な時間のかかる操作工程が悩みである。

【0007】Tao 他は高周波誘導結合プラズマ原子発光分光分析 (ICP-AES) により水中でゲルマニウム含有量を測定することを試みた (Analytical Sciences, Vol. 7, p. 55-59, 1991)。しかしながら、これまでに薬用植物またはそれらの処理生成物中の全ゲルマニウム含有量、有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム含有量を ICP-AES により測定することは誰も試みていない。

【0008】

【発明の要旨】従って、本発明の目的は上記の問題を解決すること並びに有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物をゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物から効率的に分離する方法を提供することである。本発明の他の目的はゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物の全ゲルマニウム含有量、有機ゲルマニウム含有量および無機ゲルマニウム含有量を測定する方法を提供することである。

【0009】本発明により上記の目的を達成するためには、有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物をゲルマニウム含有薬用植物またはその処理された生成物から分離する方法は

(a) ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物からの抽出物を準備し、(b) その抽出物をカラムの下部にカチオン交換樹脂をそしてカラムの上部にアニオン交換樹脂を含む組み合わせカラムの中に適用し、それにより抽出物中の有機ゲルマニウム化合物はカラムの上部にあるアニオン交換樹脂と結合することができ、(c) この組み合わせカラムを脱イオン水で溶離しそして溶離液を集めて実質的に有機ゲルマニウム化合物を含有しない無機ゲルマニウム溶液を得て、(d) 組み合わせカラムをアルカリ性溶液で溶離し、それにより予めアニオン交換樹脂と結合した有機ゲルマニウム化合物を放出し、そしてアルカリ性溶液のアルカリ性マトリックスがカラムの下部のカチオン交換樹脂と結合し、そして (e) この組み合わせカラムを脱イオン水で溶離しそして溶離液を集めて、実質的に無機ゲルマニウム化合物を含有しない有機ゲルマニウム溶液を得る連続的な段階を含む。

【0010】ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物のゲルマニウム含有量を測定する方法は ICP-AES により測定される。本発明の一面によると、ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物の抽出物が本発明の組み合わせカラムに適用される時に、有機ゲルマニウム化合物が組み合わせカラムの上部にあるアニオン交換樹脂と結合することができそして次にアルカリ性溶液を用いる溶離により放出される。

【0011】本発明の別の面によると、有機ゲルマニウム化合物を放出するために使用されたアルカリ性溶液のアルカリ性マトリックスは組み合わせカラムの下部にあるカチオン交換樹脂により除去することができる。それ

10

20

30

40

50

故、集められた有機ゲルマニウム溶液がさらに測定にかけられる時には、残留アルカリ性マトリックスが存在しないためこれらの結果は逆に妨害されたり影響を受けたりしない。

【0012】

【発明の詳細な記述】一般的には、天然薬用植物中に固有の天然有機ゲルマニウム化合物（例えばガノデルマ種）は合成のものより効果的である。しかしながら、高い有機ゲルマニウム化合物を含有するガノデルマは容易に得られないため、吸収および転化を誘発するためにガノデルマの培養培地に対する二酸化ゲルマニウムまたはGe-132の添加がガノデルマ中の有機ゲルマニウム含有量を増加させるための一般的に使用されている方法である（Chiang et al., 1986, Journal of the Taiwan Pharmaceutical Association, Vol. 38, No. 3, p.189-198）。本発明の下記の実施例で使用されるガノデルマ・ルシデウム（*Ganoderma lucidum*）は十分高い固有の有機ゲルマニウム含有量を有していないため、酸化ゲルマニウムをガノデルマ・ルシデウムの培養培地に加えてガノデルマ・ルシデウム中に吸収されそして転化されたGeO₂を製造して有機ゲルマニウム含有量を増加させることである。

【0013】Chiang他（The Project Report of National Science Council, No.76-0208-M008-14）は有機ゲルマニウム化合物が強極性溶媒中に容易に溶解することを指摘している。例えば、0.01N水酸化ナトリウム水溶液はゲルマニウムに富んだガノデルマ・ルシデウムに対する比較的高い抽出効果を有する。このことは、有機ゲルマニウム化合物が酸タイプ重合体の中に存在できることを証明している。

【0014】本発明によると、アルカリ性溶液を使用して薬用植物またはその処理生成物中のゲルマニウム成分を抽出する。有機ゲルマニウム化合物は酸タイプ重合体の形態で存在できるため、理論的にはアルカリ性溶液を薬用植物またはその処理生成物中のゲルマニウム成分を抽出するために使用することができる。そのようなアルカリ性溶液の代表例はアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムおよび水酸化カルシウム、の水溶液を含む。

【0015】アルカリ性溶液を用いる抽出後に、得られる抽出物はアルカリ性であり、すなわちその後のゲルマニウム含有量測定結果に影響を与えたりまたは妨害するかもしれない。従って、ゲルマニウム含有量を測定する前に、抽出物中のアルカリ性マトリックスを除去しなければならない。アルカリ性マトリックスは一般的な方法により除去することができ、或いはカチオン交換樹脂が充填された分離カラムにより除去することもできる。アルカリ性抽出物中のカチオン（例えばナトリウムイオン）はカチオン交換樹脂中でカチオン（例えば水素イオ

ン）と交換可能であるため、このようにしてアルカリ性マトリックスを除去することができる。本発明における使用に適するカチオン交換樹脂は水素イオンタイプであってよく、そしてカチオン交換樹脂の官能基を-SO₃⁻であってよい。そのようなカチオン交換樹脂の代表的な商業的に入手できる例はダイエックス50W-X8、AG50W-X8、アンベルライト（Amberlite）CG-120およびデュオライト（Duolite）225を含む。

【0016】引き続き、アルカリ性マトリックスが除去された抽出物を次に分離工程にかけて有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物を分離する。アルカリ性マトリックスが除去された抽出物が組み合わせカラムの中に適用される。組み合わせカラムには下部にカチオン交換樹脂が充填されそして上部にアニオン交換樹脂が充填されている。有機ゲルマニウム化合物は酸タイプ重合体の形態で存在できることが証明されているため、有機ゲルマニウム化合物は上部のアニオン交換樹脂と結合することができる。次に、脱イオン水を使用して組み合わせカラムを洗浄すると、得られた溶離液は実質的に有機ゲルマニウム化合物を含有していない無機ゲルマニウム溶液である。

【0017】組み合わせカラム中に保有されている有機ゲルマニウム化合物をさらに溶離するために、本発明により、アルカリ性溶液を使用して組み合わせカラムを溶離することができる。この方法で、最初に上部でアニオン交換で結合された有機ゲルマニウム化合物が放出されそしてカラムの下部に流れる。上記の理由のために、アルカリ性溶液中のアルカリ性マトリックスをカラムの下部中のカチオン樹脂により除去することができる。最後に、脱イオン水を用いる組み合わせカラムの洗浄で無機ゲルマニウム化合物を含有しない有機ゲルマニウム化合物を得る。

【0018】本発明の組み合わせカラム中での使用に適するアニオン交換樹脂は酢酸タイプであってよく、そしてアニオン交換樹脂の官能基は-CH₂N⁺(CH₃)₃であってよい。そのようなアニオン交換樹脂の代表的な商業的に入手できる例はダウエックス1-X2、AG1-X2、アンベルライトCG-400およびデュオライト113を含む。本発明の組み合わせカラム中での使用に適するカチオン交換樹脂は水素イオンタイプであってよく、そしてカチオン交換樹脂の官能基は-SO₃⁻であってよい。そのようなカチオン交換樹脂の代表的な商業的に入手できる例はダウエックス50W-X8、AG50W-X8、アンベルライトCG-120およびデュオライト225を含む。

【0019】本発明の有機ゲルマニウム化合物および無機ゲルマニウム化合物を分離する方法はいずれのゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物にも適用することができる。本発明で記載されているゲルマニウム含有薬用植物は漢方薬、例えばガノデルマ（*Ganoderma*）

種、パナックス(Panax)種、ホメス(Fomes)種、グリフォラ(Grifola)種、グリシリーザ(Glycyrrhiza)種、ウイスタリア(Wistaria)種、ポリア(Poria)種、ヘヨチス(Heyotis)種、マグノリア(Magnolia)種、アスパラガス(Asparagus)種、ロニセラ(Lonicera)種、アストラガルス(Astragalus)種、クルクマ(Curcuma)種、リシイ(Lycii)種、クロレラ(chlorella)およびアグロピロン(Agrophyron)種であることができる。ゲルマニウム含有薬用植物の代表例はガノデルマ・ルシデウム(Ganoderma lucidum)、ガノデルマ・ネオージャポニクム(Ganoderma neo-jaonicum)、ガノデルマ・ツガエ(Ganoderma tsugae)、ガノデルマ・セッシル(Ganoderma sessile)、ガノデルマ・アップラナツム(Ganoderma applanatum)、パナックス・クインクエホリウム(Panax quinquefolium)、ホメス・ピニコラ(Fomes pinicola)、グリフォラ・アンベラッタ(Grifola umbellata)、グリシリーザ・ウラレンシス(Glycyrrhiza uralensis)、ウイスタリア・シネンシス(Wistaria sinensis)、ポリア・ココス(Poria cocos)、ヘヨチス・ジフサ(Heyotis diffusa)、マグノリア・オフィシナリス(Magnolia officinalis)、アスパラガス・コチンチネンシス(Asparagus cochinchinensis)、ロシネラ・アフミス(Lonicera affinis)、アストラガルス・メンブラナセウス(Astragalus membranaceus)、クルクマ・ゼドアリア(Curcuma Zedoaria)、およびリシイ・フルクツス(Lycii fructus)を含むが、上記のものに限定されない。

【0020】本発明における使用に適する処理生成物は種々の形態で、例えば錠剤、カプセル、マイクロカプセル、粉末および飲料、であることができる。ゲルマニウム含有薬用植物の処理生成物が固体であるなら、本発明の組み合わせセラムにより有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム化合物を分離する前に抽出段階を使用しなければならない。一般的な抽出法または本発明の抽出法による抽出を使用することができる。ゲルマニウム含有薬用植物の処理生成物が液体(例えば飲料)であるなら、液体を通常の濾過段階にかけた後に、次に有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム化合物を分離するための本発明の組み合わせセラムの中に適用することができ、抽出段階は必要でない。

【0021】本発明がICP-AESを使用してゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物のゲルマニウム含有量を分析するということは初めてのことである。ゲルマニウム含有薬用植物の処理生成物が固体である時には、固体サンプルを(一般的な方法または本発明の抽出法により)最初に抽出しなければならず、そして次にICP-AESにより全Ge含有量を測定する。ゲルマニウム含有薬用植物の処理生成物が液体(例えば飲料)である時には、液体サンプルを一般的な濾過段階にかけ、次にICP-AESにより全Ge含有量を測定する。各々の有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム含

有量を知ろうとするなら、ゲルマニウム含有薬用植物またはその処理生成物の抽出物を本発明に従う特別な分離方法にかけることができ、すなわち組み合わせセラム

(下部にカチオン交換樹脂がそして上部にアニオン交換樹脂が充填されている)の中に適用し、そして次にICP-AESにより測定する。

【0022】多くの改変が当技術の専門家には明らかであるため、下記の実施例は本発明をさらに完全に示すためだけのものでありその範囲を限定するものではない。

【0023】

【実施例】

実施例1

ガノデルマ種の培養: ガノデルマ・ルシデウムの菌糸体をP. P. (ポリプロピレン) バッグの中で二酸化ゲルマニウムに富んだナトリウム培地中で培養した。固体培地の各々のバッグの調合物は350gの木片、125gの米糠、5gのウレア、10gの蔗糖、10gの炭酸カルシウム、および200ppmの二酸化ゲルマニウムを含む。ガノデルマ・ルシデウムの成長条件はChiang (Chiang et al., 1989, Journal of the Taiwan Pharmaceutical Association, Vol. 41, No. 4, p. 339-344)に従った。ガノデルマ・ルシデウムの成長した果実体を収穫しそして90℃で2時間乾燥した。次に、乾燥果実体を均質化し、サンプル瓶中に分け、そして室温で貯蔵した。補助的な脱イオン水の製造: 本発明の実施例で使用される脱イオン水を下記の如くして製造した。最初に、蒸留水をカチオン交換樹脂および逆透過で処理して最初の脱イオン水を得た。次に、この最初の脱イオン水を混合タイプの核形成等級イオン交換樹脂およびミリポア社のL L 1-Q S P 試薬水システムで処理して18.3MΩ-cmの補助的な脱イオン水を得た。

分離カラムA (ダウエックス50W-X8樹脂分離カラム)の製造: ダウエックス50W-X8樹脂(カチオン交換樹脂)を20mLのエコノーパック(Econo-Pac)カラム(1.5cm×12cm)の中に約10mLまで充填した。重合体分離器を樹脂の上表面に配置し、そして次に製造されたカラムAを補助的な脱イオン水で5、6回洗浄した。

**ダウエックス50W-X8 (H⁺) 樹脂、橋かけ結合: 8%、50-100メッシュ、シグマ社から購入された。

分離カラムB (ダウエックス1-X2 (CH₃COO⁻) 樹脂およびダウエックス50W-X8樹脂)の製造: ダウエックス50W-X8樹脂を20mLのエコノーパックカラム(1.5cm×12cm)の中に約10mLまで充填し、そして重合体分離器をカチオン交換樹脂の上表面に配置した。次に、ダウエックス1-X2 (CH₃COO⁻) 樹脂(アニオン交換樹脂)をエコノーパックカラム中にカチオン交換樹脂上に約1mLまで充填し、そして別の重合体分離器をアニオン交換樹脂の上表面に

配置した。最後に、製造されたカラムBを補助的な脱イオン水で5、6回洗浄した。**ダウエックス1-X2 (CH_3COO^-) 樹脂、橋かけ結合：2%、50-100メッシュ、シグマ社から購入された。

ICP-AES：高周波誘導結合プラズマ原子発光分光分析 (ICP-AES) 用の装置はジョビン・イヴォン (Jobin Yvon) 24高周波誘導結合プラズマ原子発光分光分析 (ISAジョビン・イヴォン、ロングジュメー、パリ、フランス) 連続分光計である。

ガノデルマ種の抽出：均質化した GeO_2 に富んだガノデルマ果実体を250mLの0.01N NaOHにより抽出しそして熱水浴の中で2時間にわたり還流させた。生じた混合物を濾紙を通して濾過し、そして濾液を回収した。抽出を3回繰り返した。一緒にした濾液を濃縮しそして次に濾液のアルカリ性マトリックスを溶離剤として脱イオン水を使用する分離カラムAにより除去した。溶離液を集めてガノデルマの抽出物を与えた。

ガノデルマ種からの有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム化合物の分離：アルカリ性マトリックスが除去されたガノデルマ抽出物を濃縮しそして次に溶離剤として補助的な脱イオン水を使用する分離カラムBに適用した。ガノデルマ中の有機ゲルマニウム化合物はカラムBの上部のダウエックス1-X2と結合でき、そしてガノデルマ中の無機ゲルマニウムはダウエックス1-X2と結合できなかった。それ故、集められた溶離液は実質的に有機ゲルマニウム化合物を含有しない無機ゲルマニウ

ム溶液であった。溶離液を次に濃縮しそしてICP-AESによりGe含有量を測定すると519.65 $\mu\text{g/g}$ であった。

【0024】引き続き、分離カラムBを3N NaOHを用いて溶離してすでにダウエックス1-X2と結合されている有機ゲルマニウム化合物を放出させた。同時に、有機ゲルマニウム化合物中のアルカリ性マトリックスをカラムBの下部にあるダウエックス50W-X8により除去した。最後に、カラムBを補助的な脱イオン水で溶離すると、集められた溶離液は実質的に無機ゲルマニウム化合物を含有しない有機ゲルマニウム溶液であった。この溶離液を次に濃縮しそしてICP-AESによりGe含有量を測定すると99.43 $\mu\text{g/g}$ であった。

分離された有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム化合物の回収：上記の工程に従い1gの新しい均質化した GeO_2 に富んだガノデルマ果実体を抽出し、カラムAに適用してアルカリ性マトリックスを除去し、そして脱イオン水で溶離したが、カラムBへの適用段階は使用しなかった。カラムAから集められた溶離液を濃縮しそして次にICP-AESにより全ゲルマニウム含有量を測定すると637.94 $\mu\text{g/g}$ であった。

【0025】従って、分離された有機ゲルマニウムおよび無機ゲルマニウム化合物の回収率 = (有機ゲルマニウム含有量 + 無機ゲルマニウム含有量) / 全ゲルマニウム含有量 $\times 100\%$ = 97.04% であった。これらの結果は回収率が相対的に高いことを示している。